

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201388

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl. C09D 11/00  
B41M 5/00  
C09C 3/00

(21)Application number : 2000-402365

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 28.12.2000

(72)Inventor : MORIMOTO KIYOBUMI  
HORIUCHI TAKAHIRO  
INOUE TOMOKO

## (54) INK COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink composition having a high image density, good print quality, excellent preservation stability and jetting stability, capable of making a printing on plain paper with quick drying and no bleeding, and also sufficiently meeting the other properties required for ink-jet ink.

SOLUTION: This ink composition is a water-based pigment ink containing a self-dispersible pigment where at least one kind of hydrophilic group is either directly or via another kind of atomic group bound to the surface of a color pigment; wherein it is characteristic that the number-average particle size of the self-dispersible pigment is 20-300 nm and the aqueous liquid in this ink composition contain at least a glycol ether and a lactam. This water-based pigment ink can realize prints of high color density, being excellent in preservation stability and issue stability and extremely slight in bleed on plain paper with quick drying.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201388

(P2002-201388A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	E 4 J 0 3 7
C 0 9 C 3/00		C 0 9 C 3/00	4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-402365(P2000-402365)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 森本 清文

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 堀内 貴洋

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 画像濃度が高く、印字品質も良好で、保存安定性、吐出安定性に優れ、乾燥が速く普通紙記録に対してにじむことなく記録でき、インクジェットインクに要求される他の特性をも十分に満たすインク組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも一種の親水性基が直接もしくは他の原子団を介してカラー顔料の表面に結合された自己分散型顔料を含有する水性顔料インクにおいて、自己分散型顔料の数平均粒子径が20～300nmの範囲であり、水性の液体として、少なくともグリコールエーテル類とラクタム類を含有することを特徴とする水性顔料インクは、色濃度の高い記録を実現し、かつ、保存安定性、吐出安定性に優れ、乾燥が速く普通紙でのにじみが極めて少ない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性の液体と、その中に分散させた顔料とからなり、顔料が、少なくとも一種の親水性基を直接もしくは他の原子団を介して表面に結合させた自己分散型顔料を含有し、自己分散型顔料の数平均粒子径が 20 ～ 300 nm の範囲であり、水性の液体が、少なくともグリコールエーテル類とラクタム類を含有することを特徴とするインク組成物。

【請求項 2】 自己分散型顔料が、酸で化学的に直接表面改質された顔料である請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】 自己分散型顔料が、インク組成物中に、2 ～ 15 重量% 含まれてなる請求項 1 又は 2 に記載のインク組成物。

【請求項 4】 自己分散型顔料が、C. I. ピグメントイエロー 74 のモノアゾイエロー顔料、C. I. ピグメントイエロー 128 の縮合アゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー 151、180、194 のベンズイミダゾロン顔料から選択されるイエロー顔料である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載のインク組成物。

【請求項 5】 自己分散型顔料が、C. I. ピグメントレッド 122、202 のキナクリドン顔料、C. I. ピグメントレッド 149、190、224 のペリレン顔料、C. I. ピグメントレッド 175、176、185 のナフトール AS-ベンズイミダゾロン顔料から選択されるマゼンタ顔料である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載のインク組成物。

【請求項 6】 自己分散型顔料が、C. I. ピグメントブルー 15、15:3、15:4 のフタロシアニン顔料から選択されるシアン顔料である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載のインク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、インク組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、インクジェット記録方式に好適な水性顔料インク組成物に関する。なお、インク組成物は、各種マーキング用具、器具における着色剤としても好適に使用できる。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、種々の機構によりインクの小滴を吐出させ、その小滴をメディア上に付着させてドットを形成して画像記録を行う方式である。そのため、記録時の騒音が少ない、フルカラー化が容易である、現像及び定着が不要であるので、高速記録が可能である等の特長を有している。この方式は、近年、ディスプレイ等に表示されたカラー画像あるいは、各種図形、カラー原稿等を印刷する方法として注目され、急速に普及している。

【0003】 インクジェット記録方式に用いられるインクには、メディア上では速やかに乾燥定着し、ノズル内

では乾燥しにくく、ノズル詰まりを起こしにくい、という矛盾した特性が要求される。また、メディアの種類によって、インクの浸透・吸収状態が大きく異なるため、使用できるメディアが制限される等の問題点がある。特に、近年はオフィスで一般に使用されているコピー用紙、レポート用紙、ノート、便箋等のメディア、いわゆる普通紙に対しても良好な記録を行えることが要求され、上記の問題点についての早急な改善が望まれている。

10 【0004】 インクの好ましい条件を下記に列挙すると、(1) メディア、特に普通紙に対して、定着性が良好で、印刷物を印刷直後に擦っても汚れたりせず、又、定着後の擦過性も良好なこと、(2) 記録休止中、キャップをしない状態で放置されても、記録再開時直後から安定した吐出が得られること、即ち、吐出口（オリフィス）付近のインクが乾燥しにくく、目詰まりを生じないこと、(3) 普通紙に対して、不定形又は不規則なじみのない高品位な画像が得られること、(4) 微細な吐出口から液滴が常時安定して吐出され、目詰まりを生じないこと、(5) 保存安定性が良好で、長時間にわたり初期性能が保持されること、(6) 毒性がなく安全性に優れること等が挙げられる。

【0005】 インクは、着色剤としての染料又は顔料と、それを溶解又は分散させるための溶媒を主成分とし、その他、必要に応じて使用される各種添加剤とからなっている。

【0006】 着色剤は、インクを 10 ～ 60  $\mu\text{m}$  の微細な吐出口から吐出させなければならないために、オフィス、パーソナル分野向けでは、酸性染料といった水溶性染料が主に用いられている。これは、水溶性染料が色調、彩度、色再現域等の点で顔料よりも優れており、更に、長期保存性等の信頼性の面でインク設計が容易なためである。

【0007】 しかしながら、水溶性染料インクは乾燥性が悪いという欠点がある。従って、ドットを形成させる際に、メディアに付着したインクの乾燥速度を増大させること、印字濃度が高いこと、ドットの広がりやにじみが少ないこと等が要求される。

【0008】 一方、耐水性、耐光性に優れた顔料は、デザイン、ディスプレイ市場向けの大判印刷用に実用化が進んでいるが、多種多様なメディアに高画質の出力が求められるオフィス、パーソナル向けへの応用は困難な状況にある。

【0009】 着色剤として顔料を用いた水系インクとしては、例えば、特開平 8-3498 号公報や特表平 10-510862 号公報に、カーボンを用いたインク組成物が、特開平 10-95941 号公報に、再生紙に対してにじまない顔料インク組成物が記載されている。しかし、比較的極性の高い多孔質物質であるカーボンブラックに特定されている。また、特開平 9-151342 号

公報や特開平10-140065号公報には、マクロカプセル化有機顔料を用いた水系インクが開示されている。しかし、彩度、乾燥速度、耐擦過性等で未だ充分とは言えない。

【0010】一方、顔料系のインクの場合、保存安定性（すなわち、その顔料を長期間安定に分散させること）、印字中又は印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりがないことが特に求められる。例えば、特開平6-212106号公報等においては、顔料を分散剤で溶媒中に分散させて得られた顔料分散液を、インク組成物に添加する技術が開示されている。分散剤としては、高分子分散剤、界面活性剤が利用されている。しかしながら、これらの分散剤は、多くの場合、インクの泡立ちの原因となり、インク吐出過程に影響を及ぼし、その結果印字ムラを引き起こすという問題点がある。

【0011】このような状況の中、現状の水系インクがもつ課題の克服が求め続けられており、耐水性・耐光性・耐擦過性があり、普通紙に対して高精細・高彩度画像の得られるインクへの期待が高まっている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】耐候性に優れた顔料を色材として使用すれば耐水性・耐光性は容易に達成できるが、インクジェット用インクとしては、安定なインク吐出の確保、インクの保存性、更には、メディア表面にいかに定着させるかが問題となる。高い色濃度と耐擦過性の確保も未だ達成できていない。

【0013】本発明は、画像濃度が高く、保存安定性に優れ、良好な印字品質が得られ、乾燥速度が良好で、普通紙記録に対してにじむことなく安定した記録ができ、インクジェットインクに要求される他の特性をも十分に満すインク組成物を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記状況を鑑み、本発明の発明者等は鋭意検討を重ねた結果、顔料の粒子サイズの制御とインク組成物の構成の重要性に加えて、表面改質技術を用いて親水化を施した顔料を用いると上記目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

【0015】かくして本発明によれば、水性の液体と、その中に分散させた顔料とからなり、顔料が、少なくとも一種の親水性基を直接もしくは他の原子団を介して表面に結合させた自己分散型顔料を含有し、自己分散型顔料の数平均粒子径が20~300nmの範囲であり、水性の液体が、少なくともグリコールエーテル類とラクタム類を含有することを特徴とするインク組成物が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】以下において本発明を詳細に説明する。

【0017】まず、本発明における自己分散型顔料とは、表面に水に対する可溶化基を数多く含み、分散剤の

存在がなくとも安定に分散する顔料のことである。通常のいわゆる顔料に酸・塩基処理、カップリング剤処理、ポリマーグラフト処理、プラズマ処理、酸化／還元処理等の表面改質を施すことにより、通常の顔料に比べて水に対する可溶化基を多く含むため、自己分散が可能となる。

【0018】特に、酸処理による方法は、硫酸に溶解し、必要に応じて加熱攪拌するだけでよいので、他の方法と比較して実に簡便である。この方法は、プラズマ処理、酸化／還元処理のような特別な装置も必要としない。酸処理による方法は、一部変色等を起こし適用できない顔料（C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントレッド23等）がある。また、カップリング剤処理、ポリマーグラフト処理も同様に適用できる顔料に制約がある。これらの方法の内、酸処理による方法は、それ以外の方法と比較してコストを低く押さえることが可能であるため好ましい。

【0019】表面改質される顔料は、アゾ顔料（モノアゾイエロー顔料、ナフトールAS顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ジスアゾイエロー顔料、ピラゾロン顔料、縮合アゾ顔料等）、多環式顔料（例えばフタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、チオインジゴ顔料、アンサンズロン顔料等）等を利用できる。

【0020】たとえば、イエロー顔料では、C. I. ピグメントイエロー74のモノアゾイエロー顔料、C. I. ピグメントイエロー128の縮合アゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー151、180、194のベンズイミダゾロン顔料等が挙げられる。

【0021】マジェンタ顔料では、C. I. ピグメントレッド122、202のキナクリドン顔料、C. I. ピグメントレッド149、190、224のペリレン顔料、C. I. ピグメントレッド175、176、185のナフトールAS-ベンズイミダゾロン顔料等が挙げられる。

【0022】シアンないしブルー顔料では、C. I. ピグメントブルー15、15:3、15:4のフタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0023】グリーン顔料では、C. I. ピグメントグリーン7、36のフタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0024】レッド顔料では、C. I. ピグメントレッド238のナフトールAS顔料、C. I. ピグメントレッド221の縮合アゾ顔料等が挙げられる。

【0025】上記の顔料は、単独で、又は2種以上を適宜合わせて用いてもよい。

【0026】インク組成物中に水溶性ポリマーが含まれていてもよい。水溶性ポリマーは、メディアに定着後の色材の高彩度発色に重要な役割を担うと同時に、耐擦過性を確保するのにも大きく寄与する。また、顔料の親水性が不足している場合には、更に、分散剤としても機能

する。この意味合いから、カルボキシル基を有し、かつ酸価 50~300 の水溶性ポリマーが好ましい。より好ましい酸価は、80~250 である。また、スチレン単位及び/又は $\alpha$ -メチルスチレン単位を 35% 以上含有する重量平均分子量が 2000~20000 の水溶性ポリマーが好ましい。更に好ましい重量平均分子量は、2500~15000 である。

【0027】このようなポリマーとして、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸 10 エステル (C1~C4 程度のアシルエステル、以下、同様) 共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体等の他、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が用いられる。

【0028】また、分子の末端あるいは中間に顔料の官能基と水素結合又は共有結合の可能な官能基を有する部分と、分子末端に親水基とを有し、分子が規則正しく配列される構造であり、交互共重合やブロック共重合が含まれるポリマーとして規制重合型水溶性ポリマーを用いることもできる。 20

【0029】規制重合型水溶性ポリマーとしては、ソルスパース S20000、S27000、S12000、S22000、S24000GR、S26000、S28000、S13240、S5000 (ゼネカ社製) 等が挙げられる。但し、本発明はこれらに限定されるものではなく、顔料の高彩度発色とメディアへの定着性に優れたものであればいずれも使用することができる。これら水溶性ポリマーは、単独でも、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0030】本発明の機能分担におけるインク組成物中のこれらの水溶性ポリマーは、2~15 重量%含まれてなるのが好ましい。2 重量%未満では十分な分散効果を得ることが困難となるので好ましくない。15 重量%を超えると粘度が高くなり、吐出安定性が著しく低下する恐れがあるため好ましくない。

【0031】表面改質された顔料に含まれる水に対する可溶化基は、ノニオン性、カチオン性、アニオン性いずれも可能であるが、主にスルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、リン酸基が望ましい。スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、リン酸基の場合、そのまま遊離酸の状態でも用いることは可能であるが、塩を形成していても構わない。塩を形成している場合、酸の対イオンは一般的に、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  及び有機アミンであるのが好ましい。 40

【0032】顔料の含有量は、全インク量に対して、好ましくは 0.1~20 重量%の範囲、より好ましくは 0.5~15 重量%の範囲、更に望ましくは 2~15 重量%の範囲である。顔料の含有量が多くなると、ノズル先端での耐目詰まりが起りやすくなるので好ましくな 50

い。また逆に含有量が少なければ、当然ながら印刷するために十分な濃度が得られないので好ましくない。

【0033】また、これら顔料のインク中における数平均粒子径は、20~300 nm の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは 20~100 nm の範囲である。数平均粒子径がこの範囲にあることにより、目詰まりを生じにくく、保存安定性にも優れたインク組成物を得ることができる。数平均粒子径が 20 nm 以下になると、粒子単位体積あたりの表面積が大きくなり、インク中で粒子間の接触面積が大きくなりやすく、インク粘度が高くなり、目詰まりを生じやすいため好ましくない。逆に平均粒子径が 100 nm 以上であると、顔料の凝集及び沈降につながる傾向が見られるため好ましくない。

【0034】また、本明細書において、分散粒度分布は、体積平均粒子径の数平均粒子径に対する比であるが、これは 3.0 以下であることが好ましく、更に好ましくは 2.5 以下である。分散粒度分布が広がると数平均粒子径が上記の範囲にあっても、一部の大きな分散粒子を核として凝集及び沈降を引き起こしやすくなる傾向がある。分散粒度分布を上記のようにするには、後述する界面活性剤の添加量を適当な範囲にしてやることで達成できる。乾燥時間を短くするために多量の界面活性剤を加えた場合、通常の顔料分散系では粒子数が増大しやすく、自己分散可能な顔料を用いることにより 0.5  $\mu\text{m}$  より大きい粒子数を抑制することが可能になる。

【0035】浸透剤は、乾燥性を早めるだけではなく、メディア表面に顔料を効率的に定着させること、あるいは、普通紙でのにじみ防止にも重要な役割を果たす。浸透剤としては、表面張力を低下させる機能をもつものであれば、特に限定されない。具体的には、エチレングリコール-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコール-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコール-n-ブチルエーテル、プロピレングリコール-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類等から選ばれるグリコールエーテル類、アニオン型であるパーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウム塩、パーフルオロアルキルスルホン酸カリウム塩、パーフルオロアルキルカルボン酸カリウム塩、ノニオン型であるパーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステル等から選ばれるフッ素系界面活性剤等が挙げられる。本発明のインク組成物では、前記グリコールエーテル類が特に好ましい。

【0036】本発明におけるインク組成物中に、グリコールエーテル類からなる浸透剤が少なくとも一種以上含まれていればよい。更に、上記グリコールエーテル類を 2 種以上混合しても、グリコールエーテル類とそれ以

外の前記界面活性剤等を併用してもよい。

【0037】本発明におけるインク組成物への浸透剤の添加量は、0.1～30重量%が好適である。

【0038】含窒素有機溶剤は、pH調整やインクの乾燥に伴う目詰まり防止する役割を持ち、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが使用される。特に、前記2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム類を使用することが好ましい。インク組成物への含窒素有機溶剤の添加量としては、1～10重量%が好適である。

【0039】その他の添加剤として、pH調整剤、湿潤剤も添加することが好ましい。

【0040】湿潤剤の好ましい例としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。

【0041】これらは、インク組成物の保存安定性、記録特性、メディアに対する定着性の向上にも寄与する。また、上記含窒素有機溶剤と同様の機能として、インクの乾燥によるノズルやオリフィスでの目詰まり防止に役立つ。湿潤剤は、インク組成物中で0.5～40重量%程度の添加量で使用することができる。また、特に、3価以上の多価アルコール、例えばグリセリン、ジグリセリン、更には、親水親油バランス(HLB)の高いものとしてポリグリセリンを使用することが好ましく、これらは、添加量が2～20重量%の場合、顕著な効果を表わす。

【0042】更に、これらの湿潤剤に加えて、低沸点有機溶剤を添加するのが好ましい。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノール等が挙げられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤の添加量は、インク組成物の0.5～10重量%が好ましく、更に好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

【0043】本発明のインク組成物には、更にインクの\*  
(実施例1)

製造例1の親水化顔料C. 1. ピグメントイエロー74	4.5重量%
ソルスパス27000	2.5重量%
n-プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%

\* 諸物性を改善するために必要に応じて適当な物性調整剤を添加することができる。物性調整剤としては、例えば、粘度調整剤、防カビ剤、防腐剤等が挙げられる。

【0044】本発明のインク組成物は、上記の成分を適宜、適当な方法で水に分散あるいは混合することによって調製することができる。なお、凝集状態の顔料を微粒子まで分散する方法としては、ダイノミル分散法、ペイントシェーカー分散法、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法、ビーズミル分散法、超音波分散法等の通常の方法を採用することができる。

【0045】本発明によれば、画像濃度の高い記録を実現すると同時に、普通紙でのにじみが極めて少なくなる。特に、顔料に、その表面が化学的あるいは/かつ物理的に改質されている親水化された自己分散型顔料を用い、前記水溶性有機溶剤と、少なくとも浸透剤としてのグリコールエーテル類と含窒素有機溶剤のラクタム類とを併用した場合には、顔料とビヒクル(溶媒)との親和力が向上し、優れた分散安定性を示すことができる。また、水溶性ポリマーによって、高彩度化と高耐擦過性も達成され、インク組成物の保存性も向上される。

【0046】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらに限定されるものではない。

【0047】まず、実施例及び比較例に使用する顔料の親水化処理を、以下の製造例1～5に示すように行った。

【0048】(製造例1) 4℃前後に冷却した濃硫酸(98%)中で、顔料を1時間攪拌後、0℃の水中にゆっくりと滴下攪拌して顔料の親水化処理を行った。水の接触角を測った結果、極めて水によく馴染む顔料(親水化顔料)が得られた。

【0049】(製造例2) 濃硫酸を130℃に加熱した他は製造例1と同様にして、親水化顔料を得た。

【0050】(製造例3) 攪拌を2時間した他は製造例2と同様にして、親水化顔料を得た。

【0051】(製造例4) 攪拌時間を0.25時間した他は製造例2と同様にして、親水化顔料を得た。

【0052】(製造例5) 攪拌時間を0.5時間した他は製造例2と同様にして、親水化顔料を得た。

【0053】なお、以上、表面改質処理を施したカラー顔料の親水化は、協和界面科学社製の自動接触角計 Model CA-Vによって評価した。

【0054】

テトラプロピレングリコール

5重量%

ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル

7重量%

2-ピロリドン

8重量%

イオン交換水

残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破碎機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。\*

\*続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は62nm、数平均粒子径は48nmであった。

【0055】

(実施例2)

製造例2の親水化顔料C. 1. ピグメントレッド122

3. 5重量%

ソルスパス27000

2. 5重量%

n-プロパノール

2重量%

尿素

5重量%

ジプロピレングリコール

5重量%

テトラプロピレングリコール

5重量%

ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル

7重量%

2-ピロリドン

8重量%

イオン交換水

残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破碎機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。※

20※続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は56nm、数平均粒子径は45nmであった。

【0056】

(実施例3)

製造例2の親水化顔料C. 1. ピグメントブルー15:3

3. 5重量%

ソルスパス27000

2. 5重量%

n-プロパノール

2重量%

尿素

5重量%

ジプロピレングリコール

5重量%

テトラプロピレングリコール

5重量%

ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル

7重量%

2-ピロリドン

8重量%

イオン交換水

残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破碎機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を2時間照射して分散させた。★

★続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は60nm、数平均粒子径は50nmであった。

【0057】

(比較例1)

顔料C. 1. ピグメントイエロー74

4. 5重量%

ソルスパス27000

3重量%

n-プロパノール

2重量%

尿素

5重量%

ジプロピレングリコール

5重量%

テトラプロピレングリコール

5重量%

ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル

7重量%

2-ピロリドン

8重量%

イオン交換水

残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テ

50 トラプロピレングリコール、ジエチレングリコール-モノ

ノ-*n*-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、ペイントコンディショナー装置（レッドレベル社製）により直径2mmのシリコニアビーズと共に8時間分散処理を施す。ジルコニアビーズを除去後、残りの構成成分を混合し、0.45μmのメンブランフィ\*  
(比較例2)

顔料C. I. ピグメントレッド122	3.5重量%
ソルスパス27000	2.5重量%
<i>n</i> -プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%
テトラプロピレングリコール	5重量%
ジエチレングリコール-モノ- <i>n</i> -ブチルエーテル	7重量%
2-ピロリドン	8重量%
イオン交換水	残量

*n*-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコール-モノ-*n*-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、ペイントコンディショナー装置（レッドレベル社製）により直径2mmのシリコニアビーズと共に20  
8時間分散処理を施す。ジルコニアビーズを除去後、残\*  
(比較例3)

顔料C. I. ピグメントブルー15:3	3.5重量%
ソルスパス27000	2.5重量%
<i>n</i> -プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%
テトラプロピレングリコール	5重量%
ジエチレングリコール-モノ- <i>n</i> -ブチルエーテル	7重量%
2-ピロリドン	8重量%
イオン交換水	残量

*n*-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコール-モノ-*n*-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、ペイントコンディショナー装置（レッドレベル社製）により直径2mmのシリコニアビーズと共に10  
10時間分散処理を施す。ジルコニアビーズを除去後、★  
(比較例4)

製造例1の親水化顔料C. I. ピグメントイエロー74	4.5重量%
ソルスパス27000	3重量%
<i>n</i> -プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%
テトラプロピレングリコール	5重量%
2-ピロリドン	8重量%
イオン交換水	残量

*n*-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し超音波破碎機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。50

\*ルターで濾過してインク組成物を得た。得られたインク組成物中での顔料の体積平均粒子径は102nm、数平均粒子径は77nmであった。  
【0058】

※りの構成成分を混合し、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は109nm、数平均粒子径は82nmであった。  
【0059】

★残りの構成成分を混合し、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は95nm、数平均粒子径は68nmであった。  
【0060】

続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られたインク組成物中での顔料の体積平均粒子径は58nm、数平均粒子径は48nmであった。



【0061】

(比較例5)

製造例2の親水化顔料C. I. ピグメントレッド122	3.5重量%
ソルスパス27000	2.5重量%
n-プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%
テトラプロピレングリコール	5重量%
2-ピロリドン	8重量%
イオン交換水	残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破砕機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.4\*

\*5μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は58nm、数平均粒子径は50nmであった。

【0062】

(比較例6)

製造例2の親水化顔料C. I. ピグメントブルー15:3	3.5重量%
ソルスパス27000	2.5重量%
n-プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%
テトラプロピレングリコール	5重量%
2-ピロリドン	8重量%
イオン交換水	残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破砕機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を2時間照射して分散させた。続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.4※

※5μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は60nm、数平均粒子径は45nmであった。

【0063】

(比較例7)

製造例1の親水化顔料C. I. ピグメントイエロー74	4.5重量%
ソルスパス27000	2.5重量%
n-プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%
テトラプロピレングリコール	5重量%
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	7重量%
イオン交換水	残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルを除く前記成分を混合し、超音波破砕機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。続いて、残りの構★

★成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は75nm、数平均粒子径は58nmであった。

【0064】

(比較例8)

製造例2の親水化顔料C. I. ピグメントレッド122	3.5重量%
ソルスパス27000	2.5重量%
n-プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%
テトラプロピレングリコール	5重量%

15

16

ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル  
イオン交換水

7重量%  
残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルを除く前記成分を混合し、超音波破砕機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。続いて、残りの構成成分（比較例9）

\*成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は70nm、数平均粒子径は52nmであった。  
【0065】

製造例2の親水化顔料C. I. ピグメントブルー15:3 3.5重量%  
ソルスパス27000 2.5重量%  
n-プロパノール 2重量%  
尿素 5重量%  
ジプロピレングリコール 5重量%  
テトラプロピレングリコール 5重量%  
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 7重量%  
イオン交換水 残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破砕機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を2時間照射して分散させた。※（比較例10）

※続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は76nm、数平均粒子径は62nmであった。  
【0066】

製造例3の親水化顔料C. I. ピグメントレッド122 3.5重量%  
ソルスパス27000 2.5重量%  
n-プロパノール 2重量%  
尿素 5重量%  
ジプロピレングリコール 5重量%  
テトラプロピレングリコール 5重量%  
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 7重量%  
2-ピロリドン 8重量%  
イオン交換水 残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破砕機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。★（比較例11）

★続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は15nm、数平均粒子径は10nmであった。  
【0067】

製造例4の親水化顔料C. I. ピグメントレッド122 3.5重量%  
ソルスパス27000 2.5重量%  
n-プロパノール 2重量%  
尿素 5重量%  
ジプロピレングリコール 5重量%  
テトラプロピレングリコール 5重量%  
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 7重量%  
2-ピロリドン 8重量%  
イオン交換水 残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破砕機（株）日本精機製作所社

50 製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は340

nm、数平均粒子径は265nmであった。

\* \* 【0068】

(比較例12)

製造例5の親水化顔料C. I. ピグメントレッド122	3. 5重量%
ソルスパス27000	2. 5重量%
n-プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%
テトラプロピレングリコール	5重量%
ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル	7重量%
2-ピロリドン	8重量%
イオン交換水	残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破砕機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。※

※続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は225nm、数平均粒子径は172nmであった。

【0069】

(実施例4)

製造例2の親水化顔料C. I. ピグメントレッド122	1. 8重量%
ソルスパス27000	2. 5重量%
n-プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%
テトラプロピレングリコール	5重量%
ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル	7重量%
2-ピロリドン	8重量%
イオン交換水	残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破砕機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。★

★続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は55nm、数平均粒子径は42nmであった。

【0070】

(比較例13)

製造例2の親水化顔料C. I. ピグメントレッド122	11. 0重量%
ソルスパス27000	2. 5重量%
n-プロパノール	2重量%
尿素	5重量%
ジプロピレングリコール	5重量%
テトラプロピレングリコール	5重量%
ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル	7重量%
2-ピロリドン	8重量%
イオン交換水	残量

n-プロパノール、尿素、ジプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル、2-ピロリドンを除く前記成分を混合し、超音波破砕機（日本精機製作所社製）を用いて20KHzの超音波を1時間照射して分散させた。続いて、残りの構成成分を攪拌混合した後、0.45μmのメンブランフィルターで濾過してインク組成物を得た。得られた顔料の体積平均粒子径は160nm、数平均粒子径は125nmであった。

【0071】上記の実施例、比較例で得られたインク組成物の特性は、それぞれ以下に示す方法で評価した。

【0072】(A) 保存安定性

50mlのインクを50mlのサンプル瓶にいれ、60℃の恒温槽に3ヶ月放置した後、瓶を逆さにして底の付着物を目視にて以下の基準で評価した。

◎：付着物なし

○：ごくわずかに付着物発生

△：少量の付着物発生

×：多量に付着物発生

(B) 乾燥性

100%ベタ印字を行った後、PPC用紙を印字面上に重ねて、該PPC用紙に転写しない時間を計測した。乾燥性は速い程よいが、一般的に5秒以内が望ましい。

[-]はベタ印字ができずデータなし

(C) 吐出安定性

①10秒間連続吐出→②一定時間休止→③連続吐出のような間欠吐出で、②の休止時間を変更して吐出安定性を評価した。

○：21～30秒休止しても安定に吐出した。

△：11～20秒休止しても安定に吐出した。

×：10秒以下の休止時間でしか安定吐出しなかった。

【0073】(D) 印字濃度

100%ベタ印字を行った印字物の反射OD値をMacbeth PCM11で測定した。印字濃度は一般的に

1.2以上が好ましく、1.3以上がより好ましい。 \*

\*[-]はベタ印字ができずデータなし

(E) 印字品質 (にじみ)

EPSON社製PM750Cを使用し、Xerox P紙に印字を行い、印字のにじみの評価を目視にて行った。

○：にじみ発生無し

×：ひげ状のにじみ発生

[-]はベタ印字ができずデータなし

上記評価において評価機はEPSON社製PM750Cを使用し、評価紙はXerox P紙（登録商標、ゼロックス株式会社製）を使用した。

【0074】以上の評価結果は、まとめて表1に示した。表1中、(Y)はイエロー、(M)はマゼンタ、(C)はシアンを意味する。

【0075】

【表1】

		顔料濃度 (%)	数平均粒子径 (nm)	体積平均粒子径 (nm)	保存安定性	乾燥性 (秒)	吐出安定性	印字濃度 (OD 値)	印字品質 (にじみ)
実施例	1 (Y)	4.5	48	62	○	4	○	1.28	○
	2 (M)	3.5	45	58	○	5	○	1.30	○
	3 (C)	3.5	50	60	○	4	○	1.32	○
	4 (M)	1.8	42	55	○	5	○	0.65	○
比較例	1 (Y)	4.5	77	102	×	—	×	—	—
	2 (M)	3.5	82	109	×	—	×	—	—
	3 (C)	3.5	68	95	×	—	×	—	—
	4 (Y)	4.5	48	58	○	25	○	1.18	○
	5 (M)	3.5	50	58	○	29	○	1.20	○
	6 (C)	3.5	45	60	○	28	○	1.19	○
	7 (Y)	4.5	58	75	△	—	×	—	—
	8 (M)	3.5	62	70	×	—	×	—	—
	9 (C)	3.5	62	76	△	—	×	—	—
	10 (M)	3.5	10	15	○	5	○	0.98	×
	11 (M)	3.5	265	340	×	—	×	—	—
	12 (M)	3.5	172	225	△	6	△	0.78	○
	13 (M)	11.0	125	160	×	—	×	—	—

【0076】この結果から明らかなように、本発明の実施例では、画像濃度が高く、印字品質も良好で、高い吐出安定性を有し、保存安定性にも優れ、かつ、相反する特性である速乾性も実現するインク組成物が得られることが判った。

【0077】

【発明の効果】顔料が、少なくとも一種の親水性基が直接もしくは他の原子団を介して顔料の表面に結合された自己分散型顔料を含有する水性顔料インクにおいて、自己分散型顔料の数平均粒子径が20～300nmの範囲であり、水性の液体として、少なくともグリコールエーテル類とラクタム類を含有することを特徴とする水性顔

料インクを使用することによって画像濃度が高く、印字品質も良好で、高い吐出安定性を有し、保存安定性にも\*

\* 優れ、かつ、相反する特性である速乾性も実現する効果のあることも判明した。

---

フロントページの続き

(72)発明者 井上 朋子  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

Fターム(参考) 2H086 BA01 BA53 BA55 BA59 BA60  
BA62  
4J037 AA30 CA20 EE02 EE11 EE12  
EE19 EE24 EE28 EE43 FF15  
FF23  
4J039 BC13 BC16 BC40 BC50 BC51  
BC60 BC65 BC69 BE01 CA06  
DA02 EA10 EA15 EA16 EA17  
EA35 EA36 EA38 EA41 EA42  
EA44 EA47 GA24